

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54—137064

⑫Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)10月24日  
C 08 J 9/26 1 0 2 25(5) H 22 7365—4F  
C 08 F 6/00 26(1) B 3  
C 08 F 289/00 // 26(3) E 171 6911—4J 発明の数 1  
(C 08 F 289/00 26(3) A 5 審査請求 未請求  
C 08 F 220/44 ) (全 5 頁)

⑮多孔質膜状物の製造方法

—411号

⑯特 願 昭53—45571  
⑰出 願 昭53(1978)4月17日  
⑱発 明 者 篠田勝郎  
吹田市山田南29番5—504号  
同 桔梗谷正  
大阪市淀川区田川2丁目3番6

⑲発 明 者 稲垣博  
長岡京市金ヶ原金原寺1番1号  
同 宮本武明  
長岡京市下海印寺西条26番  
⑳出 願 人 積永化学工業株式会社  
大阪市北区西天満二丁目4番4号

明 細 書

発明の名称

多孔質膜状物の製造方法

特許請求の範囲

- 1 ケラテンを成分として含有する物質に還元処理を施したものに、アクリロニトリルをグラフト重合させるかもしくはアクリロニトリルとこれと共重合しうるビニル単量体をグラフト重合させたものから膜状物を製し、該膜状物における前記のグラフト重合に関与していないケラテンの還元物を溶出させることにより該膜状物に多孔を生じさせることを特徴とする、多孔質膜状物の製造方法
- 2 ケラテンを成分として含有する物質に還元処理を施すことによりケラテンのジスルフィド結合を開裂させてチオール基を生じさせることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔質膜状物の製造方法
- 3 ケラテンを成分として含有する物質が羊毛であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項

又は第2項記載の多孔質膜状物の製造方法

- 4 ケラテンを成分として含有する物質が羽毛であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項又は第2項記載の多孔質膜状物の製造方法
- 5 ケラテンのチオール基を炭化することを特徴とする、特許請求の範囲第1項から第4項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法
- 6 グラフト重合開始剤を使用してグラフト重合を行わせることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法
- 7 膜状物を既述成形により製することを特徴とする、特許請求の範囲第1項から第6項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法
- 8 膜状物における前記グラフト重合に関与しないケラテンの還元物であつてチオール基が炭化されているものを溶出させることを特徴とする、特許請求の範囲第1項から第7項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法
- 9 膜状物におけるグラフト重合に関与しないケ

ラチンの還元物を酸により低分子物質に変えて  
溶出させることを特徴とする、特許請求の範囲  
第1項から第3項のいずれか記載の多孔質膜状  
物の製造方法

発明の詳細を説明

本発明は多孔質膜状物の製造方法に関する。

本発明における多孔質膜状物とは片面から他面  
に連通する微細な孔が存している膜状物であり、  
かかる膜状物は孔径に応じて、例えば膜外圧通  
膜、透過膜、圧通膜等として使用するに適した  
ものである。

従来から多孔質膜状物を製造する種々の方法が  
提案されている。例えば熱可塑性樹脂中に無機  
塩を混合しておき、膜状物を成形した後で該無  
機塩を溶解しうる液体中に該膜状物を浸漬して  
溶出し多孔を生じさせる方法、熱可塑性樹脂と  
これに対し溶解性がある液体及び溶解性がない  
液体を混ぜ、この樹脂溶液を基板上に延ば成形  
する等して膜状物を製し、この樹脂の軟化温度  
以下で乾燥する方法等が存する。

元処理を施したものに、アクリロニトリルをグ  
ラフト重合させるかもしくはアクリロニトリル  
とこれと共重合しうるビニル単量体をグラフト  
重合させたものから膜状物を製し、該膜状物に  
かかる前記のグラフト重合に関与していないケ  
ラチンの還元物を溶出させることにより該膜状  
物に多孔を生じさせることを特徴とする、多孔  
質膜状物の製造方法に存する。

次に本発明多孔質膜状物の製造方法について更  
に詳細に説明する。

本発明におけるケラチンは、構造蛋白質の一種  
であり、羊毛、毛髪、羽毛、角、つめ、ひづめ  
等の組織中に多量に存在する。ケラチン含有物  
質は、高性ケラチンを構造蛋白質として含有す  
る物質であればよく、例えば、羊毛、毛髪、羽  
毛、角、つめ、ひづめ等はこれに該当する代表  
的なものである。

しかしケラチンはシスチン架橋、塩基架橋、水  
素結合等によりペプチド鎖が架橋されているた  
め、通常の溶剤に対して不溶もしくは難溶であ

しかしながらかかる方法によつては、無機塩の  
中でも微粒子のものしか溶出させることができ  
ないものであり、500Å程度よりも小さい径の  
孔しか生じさせることができないものである。よ  
り膜状物の用途が限られてしまう欠点があつた。  
又例えば酢酸纖維素系フィルムにおいては、こ  
れを有機溶媒で膨潤させ、次いで酢酸纖維素の  
一部を加水分解させることにより多孔質膜状物  
を製造する方法が存する。しかしながらこの方  
法によつては、酢酸纖維素の一部が分解されて  
しまうため孔径が0.5乃至5μ程度迄大きくな  
り、又膜状物は機械的強度が弱いものしか得ら  
れないという欠点が存していた。

本発明はかかる欠点を解消することを目的とし  
てなされたものであり、膜状物は機械的強度が  
すぐれており、又孔径を調節することが比較的  
容易である多孔質膜状物の製造方法を提供する  
ことを目的とする。

本発明の要旨は、ケラチンを成分として含有す  
る物質（以下「ケラチン含有物質という」）に還

元、通常の蛋白質分解酵素によつても充分に分  
解されない。そこで本発明においては、ケラチ  
ン成分含有物質に還元処理を施として一定の液  
体に対し溶解しうるものとするのである。還元  
物とするのは、ケラチンの基本構造を損なうこ  
となしに可溶化するにはケラチンのジスルフィ  
ド結合を開裂させチオール基となすことが必要  
であることによる。

還元処理を施する場合の還元剤としては、例え  
ばチオグリコール酸、メルカプトエタノール等  
のチオール系還元剤、トリブチルホスフィン、  
トリフェニルホスフィン等の誘含有化合物、  
亜硫酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム等が  
使用される。又還元は、例えば水、アルコール  
類、アミド類等の還元に対して安定であり、ケ  
ラチン含有物質に対し親和性を有する液体媒体  
中で行なうのが好適である。

還元剤の濃度の確認は、例えばチオール基の反応  
性を利用してビニルピリジンをつけ、その吸光  
量を測定するとか、ポーログラフ法により行

ないうる。

この還元処理により羽毛等のようにケラチン含有物質の架橋の程度が比較的低いものは、水に対する溶解性を示すから、還元処理を施したものを溶解する液体として水を使用することができ。しかし羊毛、毛髪、角、つめ、ひづめ等はジスルフィド結合が剛硬しても水素結合、塩橋結合等の二次結合のため水に対する溶解性が充分でないことがある。このような場合は、還元処理を施したものを溶解する液体として例えば尿素、チオ尿素等の蛋白質変成剤、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、苛性ソーダ、アンモニア等のアルカリ、塩化亜鉛、ヨウ化ナトリウム等の無機塩を溶解助剤とし、この水溶液を使用するのが好適である。ケラチンのジスルフィド結合が剛硬して生じたチオール基は酸化により分子間でジスルフィド結合を再生しやすいので、これを安定化するために変性処理を施しておくのが好ましい。

チオール基の安定化のための変性処理は、チオ

ール基の反応性を利用することができ、例えばチオール基のビニル化合物との求核付加反応、ハロゲン化合物との求核置換反応、エポキシ化合物との置換反応、重硫酸化合物との置換反応、チオール基の酸化等によりなすうる。

ケラチン含有物質に還元処理を施して得られる還元物には、異質物や不溶性成分を含んでいることがあるので、濾過や遠心分離によつてこれらを除去しておくのが好ましい。

本発明においては、ケラチン含有物質に還元処理を施したものに、アクリロニトリルをグラフト重合させるかもしくはアクリロニトリルとこれと共重合しうるビニル単量体をグラフト重合させる。

アクリロニトリルと共重合しうる単量体としては、例えばイソブタン、1-ヘキセン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン類、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等

のエステル類、スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族類、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のニトリル類が存する。ビニル単量体が占める割合は40重量%以下が好適であり、最適には20重量%以下である。

溶媒としては尿素、塩化亜鉛、ロダン塩等を溶解助剤として添加した水溶液が好適であり、アクリロニトリル、前記ビニル単量体、及びこれらをグラフト重合させた生成物のいずれをも溶解することができるようにするために、尿素、塩化亜鉛、ロダン塩等の濃度を40重量%以上とするのが好適であり、最適には55乃至60重量%である。前記溶媒に対する、アクリロニトリル、これと共重合しうるビニル単量体の割合は1乃至20重量%が好適であり、最適には2乃至10重量%である。又前記溶媒に対するケラチン含有物質の還元物の量は0.5乃至1.0重量%が好適であり、最適には1乃至7重量%である。

グラフト重合開始剤としては、例えば過硫酸塩

過塩素酸塩、過酸化水素、過酢酸等を使用することができ、又これらを重亜硫酸塩、亜硫酸塩、ジエチルスルファイド、トルエンスルフィン酸等と併用することもできる。そしてこれらの重合開始剤の使用量は、アクリロニトリル、これと共重合しうるビニル単量体の総量に対して0.3乃至5重量%が好適である。

ケラチン含有物質の還元物、アクリロニトリル、これと共重合しうるビニル単量体を含有する塩化亜鉛水溶液と重合開始剤を含有する塩化亜鉛水溶液を混合し、グラフト重合反応を行なわせる。反応温度は60℃以下が好適であり、最適には0乃至50℃であり、反応時間は30分乃至5時間が適当である。

このようにしてケラチン含有物質の還元物にアクリロニトリルがグラフト重合されたものか、あるいはアクリロニトリル及び前記ビニル単量体がグラフト重合された、グラフト重合物が得られる。

このグラフト重合物は粘糊を溶液であるので、

該グラフト重合物の膜状物を製するには、例えばこの溶液を細長いスリットから水を主成分とする緩固液中に押出してもよく、又薄板上に流延成形しこれを水を主成分とする緩固液に浸漬することができる。このようにして膜状物を製する場合は、溶解助剤として使用されていた尿素、塩化亜鉛、ロダン塩等を緩固液中に溶出させることができる。

又粘着性溶液になつてゐるグラフト重合物を緩固液又は黄液酸中に攪拌下に滴下し、グラフト重合物を沈澱させ、次いでこれを水洗することにより精製することができる。そして精製されたグラフト重合物をジメチルホルムアミドやヘキサフルオロイソプロパノールのような溶剤に溶かし、流延成形することにより膜状物を得ることができる。

本発明においては、前記膜状物におけるグラフト重合に関与していないクラチンの還元物を溶出させることにより膜状物に多孔を生じさせるものである。この場合グラフト重合に関与し

ていないクラチンの還元物だけを溶出させ、グラフト重合されている成分を溶出させない条件を選択することが望ましい。このクラチンの還元物のチオール基は変性されたものであつてもよい。そして溶出には、例えば酸を用いてグラフト重合に関与していないクラチンの還元物を加水分解しアミノ酸のような低分子物質に変えて溶出させる方法を取りうる。クラチンの還元物をアミノ酸のような低分子物質にかえて溶出させると、膜状物は孔径の小さな多孔を生ずるものとなる。

酸としては無機酸が好適であり、例えば1乃至6規定の塩酸中に室温で1乃至2日間浸漬するのが最適であるが、温度を上昇させて処理時間を短縮してもよいし、より高濃度の塩酸を使用することともできる。

膜状物に生ずる多孔の孔径は、膜状物におけるクラチンの還元物の含有量、グラフト重合に関与するアクリロニトリル又はビニル単量体の量及びグラフト重合率、グラフト重合に関与しな

いクラチンの還元物を酸により加水分解して低分子物質に変える場合の加水分解の程度等を調節することにより調節することができる。

本発明においてはクラチンを成分として含有する物質として、羊毛、羽毛等の安価で多量に入手しやすいものを使用することができる。比較的簡単な工程で膜弁濾過膜、透過膜、逆透過膜等として使用するに適した孔径の多孔質膜状物を製造することができる。しかも製造に際し、孔径の調節も容易である。又該多孔質膜状物は機械的強度がすぐれており、使用時の破損を生じ難いものが得られる等の利点がある。

以下に本発明の実施例を示す。

#### 実施例1

膜処理及び洗浄を行なつた羊毛繊維20gを2モル/lの尿素水溶液1000cc中に浸漬し、真空雰囲気下に還元剤として10ccのメルカプトエタノールを加えた後、苛性ソーダでpH値を10.5に調節し、真空気流下において35℃で還元反応を行なわせた。約24時間継続して

還元処理を行なつたところ、約90重量%の羊毛繊維が可溶化した。不溶性成分を濾過により除去した後の溶液に塩酸を添加しpH値を5.0に調節すると粉末状をいしはフロック状の沈澱が生成した。この沈澱を濾過した後、水により洗浄し、次いで真空乾燥して、クラチン含有物質の還元物を得た。この還元処理後のクラチン含有物質5gをプロパノール100ccとPBSの鹽酸緩衝液400ccの混合液中に浸漬し、ヨード酢酸8gを加えた後真空気流中で室温で48時間反応を行なわせた。

このようにして還元処理後のクラチン含有物質のチオール基が変性によりカルボキシメチル化されたものが得られた。

次いでこれを分別し、水及びアルコールで洗浄し乾燥した。

かくして変性によりカルボキシメチル化された還元処理後のクラチン含有物質3gを60重量%の塩化亜鉛水溶液100gに加えて溶解させた後、アクリロニトリル7gと重合触媒として

10重量%の濃度の過硫酸アンモニウムを含む60重量%の塩化亜鉛水溶液0.6ccと、10重量%の濃度の過硫酸ソーダを含有する60重量%の塩化亜鉛水溶液を0.9cc加え、室温で1時間グラフト重合させることにより淡褐色で透明の粘稠液が得られた。これをテフロン板上に流延し、0℃の水中に浸漬して凝固させた膜状物を冷水中で長時間水洗した後、室温で真空乾燥した。該膜状物のアタリロニトリルのグラフト重合率はアタリロニトリルの使用量の100%であつた。この膜状物を次いで6規定の塩酸中に48時間浸漬することによりカルボキシメチル化された還元処理後のクラチン含有物質であつてグラフト重合に与つていない成分を加水分解し溶出させたところ、600乃至1000Åの範囲の孔径の片面から他面に透過する孔を有する多孔質膜が得られた。透水量は35.7 ml / cm<sup>2</sup>・mm・atm、引張強度は40.2 kg / cm<sup>2</sup>であつた。

## 実施例2~4

実施例1において変性によりチオール基がカルボキシメチル化されたクラチン含有物質の還元物(成分(i)という)、及びアタリロニトリル(成分(ii)という)の使用量を下記の通りにした以外は実施例1と全く同様にして多孔質膜状物を得た。この場合のアタリロニトリルの使用量に対するグラフト重合率は100%であつた。各実施例における成分(i)、(ii)の量、得られた多孔質膜状物の孔径、透水量、引張強度の値を第1表に示す。

第 1 表

	実施例2	実施例3	実施例4
成分(i)の量(g)	20	10	0.5
成分(ii)の量(g)	80	90	9.5
孔 径 (Å)	400-600	200-300	100-200
透水量(ml/cm <sup>2</sup> ・mm・atm)	32.4	29.0	25.7
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	48.4	52.6	68.3

## 実施例5

実施例1においてチオール基が変性によりカルボキシメチル化されたクラチン含有物質の還元物を30g、アタリロニトリルを6.5g、アクリル酸メチルを0.5gに変えた以外は実施例1を全く同様にして多孔質膜状物を得た。この場合のアタリロニトリル、アクリル酸メチルの使用量に対するグラフト重合率は100%であつた。得られた多孔質膜状物の孔径は400~700Åであり、透水量は33.1 ml / cm<sup>2</sup>・mm・atmであり、又引張強度は39.7 kg / cm<sup>2</sup>であつた。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 柴田 健 三